

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-53538

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成5年(1993)8月10日

B 01 J 13/18  
B 01 F 17/52  
B 41 M 5/165

6345-4G

8317-4G B 01 J 13/02  
8305-2H B 41 M 5/12

1 1 2 C

発明の数 1 (全9頁)

⑬ 発明の名称 マイクロカプセルの製造方法

⑮ 特 願 昭60-194838

⑯ 公 開 昭62-57645

⑰ 出 願 昭60(1985)9月5日

⑲ 昭62(1987)3月13日

⑳ 発 明 者 浅 野 真 神奈川県横浜市旭区若葉台4-19-306  
㉑ 発 明 者 長 谷 川 清 春 神奈川県横浜市戸塚区鍛冶ヶ谷町669  
㉒ 発 明 者 高 木 正 利 神奈川県相模原市上溝2573  
㉓ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
㉔ 代 理 人 弁理士 若 林 忠  
審 査 官 松 田 悠 子

1

2

## ⑳ 特許請求の範囲

1 アニオン性水溶性高分子物質を含む酸性水溶液に疎水性芯物質を分散もしくは乳化させた系中で、前記疎水性芯物質の表面にアミノアルデヒド樹脂膜を壁膜として形成させてマイクロカプセルを製造するに当つて、前記アニオン性水溶性高分子物質として、アクリルアミド-アラルキルスルホン酸および/またはその塩を必須モノマーとして含有する高分子物質を用いることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

2 前記アクリルアミド-アラルキルスルホン酸が、2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸および/またはその塩である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3 前記アニオン水溶性高分子物質が、(a)2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸、(b)アクリル酸および/またはメタアクリル酸および(c)アクリロニトリルの多元共重合体である特許請求の範囲第1項記載の方法。

4 前記アミノアルデヒド樹脂膜がメラミンとホルムアルデヒド、メチロールメラミンもしくはその低分子量縮合物またはアルキル化メチロールメラミンもしくはその低次縮合物から得られる実質的にメラミン-ホルムアルデヒド樹脂膜である特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はマイクロカプセルの製造方法に関する。更に詳細はIn-Situ重合法で得られるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂膜を有するマイクロカプセルの製造方法に関する。

## 〔従来の技術〕

マイクロカプセルは、感圧記録紙等の記録材料、医薬品、香料、農薬、接着剤、食品、接着剤、染料、溶剤、防錆剤、液晶、健康食品などの多岐にわたる分野で検討され、種々のものが実用化あるいは実用化試験段階に至っている。

とりわけ疎水性物質(油状物および固体)のマイクロカプセル化については既に数多くの技術が提案され、それらのなかでもとくにゼラチンを用いたコアセルベーション法(相分離法)が主として感圧複写紙向けに商業的規模で生産されている。

しかしながら、ゼラチンとアニオン性高分子電解質とを用いるコンプレックスコアセルベーション法マイクロカプセルについては、

(1) 原理上、20%以上の高固型分濃度のマイクロカプセル液を得ることが困難であるため、輸送コストおよび感圧複写紙に用いる場合に、多量の水分を蒸発させなければならないために、作

業速度、およびエネルギーコスト面で改善の余地が大きいこと。

(2) カプセル膜材が天然物であるため、品質面および価格面での変動が大きいこと。

(3) 腐敗、凝集の傾向を有するため長期間の保存に耐えられないこと。

などの問題点を有しており、感圧複写紙の品質面、コスト面から強く改良が求められていた。このような要求に対する改良技術として特開昭51-9079号、同53-84881号等に於いて、In-Situ重合法による尿素ホルムアルデヒド樹脂、あるいはメラミンホルムアルデヒド樹脂を膜材とする高濃度マイクロカプセル化法が提案され、その後も種々改良技術が提案されている。

これらの提案のうち膜材としてメラミンホルムアルデヒド樹脂を用いる方法の例である特開昭53-84881号にはアニオン性高分子電解質として、エチレン無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、プロピレン無水マレイン酸共重合体、ブタジエン無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体を用いる方法が開示されている。しかし、これらの重合体は溶解するのに高温かつ長時間を要し、また得られたマイクロカプセルスラリーの粘度が高いため、上記方法では高固型分のカプセルスラリーを得ることは困難である。

特開昭54-49984号、同55-47139号には、アニオン性高分子物質としてスチレンマレイン酸共重合体またはスチレンマレイン酸共重合体とその他のマレイン酸共重合体の共重合体を併用した系に於けるマイクロカプセル化法の例が開示されているが、スチレンマレイン酸共重合体は水に対する溶解性が悪いため、溶解にアルカリを加えながら高温長時間を要し、かつ4以下の低いpHでは重合体の析出のため系の増粘、分散破壊をおこす。したがって、酸性サイドでのホルムアルデヒド除去操作を行なうことができず、また相対的に高粘度のマイクロカプセルスラリーが得られる。

特開昭56-58536号には、フェニル基／またはスルホフェニル基不含のスルホン酸基を有する化合物〔具体的にはスルホメチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート、マレインイミド-N-エタンスルホン酸、2-アク

リルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸〕の単独重合物あるいは $C_1 \sim C_6$ アルキルアクリレート、ヒドロキシ $C_2 \sim C_4$ アルキルアクリレート、N-ビニルピロリドンとの共重合体水溶液中に、カプセルに封入される芯材料を乳化分散させたのち、メラミンホルムアルデヒド予備縮合物を縮合の割合に応じて連続的にまたは少量ずつ添加する方法が提案されている。しかしながら、このような方法においては、明細書にも記載がある如く、芯材料が油状の場合にはメラミンホルムアルデヒド予備縮合物を添加し、カプセル壁が形成される前の分散系は不安定であるから、強いせん断応力が存在しなければ、すなわち強烈な攪拌条件下になければ、油滴の合一化、粒子径生成傾向が大きいため乳化粒子径を希望するサイズに設定することが難しい。またメラミンホルムアルデヒド予備縮合物を徐々に、慎重に装入しないと、系全体がゲル化したり、あるいは凝集粒子の生成が認められ、作業性の観点からも決して好ましいものではなかった。その上、この方法によれば50wt%を超える高固型分マイクロカプセルは得られない。

特開昭56-155636号には、そのもの自身は酸性pHにおいては芯物質に対する分散安定性を有しないがメラミンホルムアルデヒド初期縮合物との相互作用によつて芯材料となる液状物質に分散安定性を付与する物質を形成する重合体とメラミンホルムアルデヒド初期縮合物とを含有する水性媒体を調製し、この分散安定性物質が形成されたのちに芯材料を加えて安定な分散液を調製し、更に酸触媒によりメラミンホルムアルデヒド初期縮合物を縮合させて、カプセル壁膜を形成させる方法が提案された。

しかしながらこの方法においては、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物と重合体との間で、芯物質に対する分散安定性物質を形成させるためには、芯物質の存在前に部分的縮合を低温で長時間行い、その後、芯材料の乳化分散、昇温、縮合を行う必要があり、重合体の存在下でのメラミンホルムアルデヒド初期縮合物の部分的縮合条件を厳密に管理しないと、乳化安定性不良で粒子径の不ぞろいなカプセルが得られたり、カプセルの著しい増粘傾向が認められる。また作業工程管理上からも問題が残されていた。またこの方法では

55wt%以上の固型分を有するマイクロカプセルスラリーを得ることはできない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的はち密なマイクロカプセル壁を有するマイクロカプセルの製造方法を提供することにある。

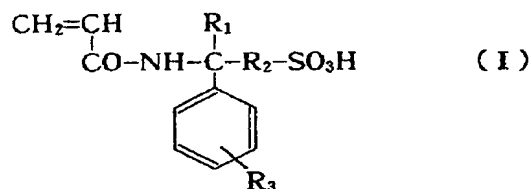
さらに、本発明の目的は、高固型物濃度にもかかわらず低粘度であり、またpH安定性にすぐれたマイクロカプセルスラリーが得られるマイクロカプセルの製造方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の上記目的は次のマイクロカプセルの製造方法により達成される。

アニオン性水溶性高分子物質を含む酸性水溶液に疎水性芯物質を分散もしくは乳化させた系中で、前記疎水性芯物質の表面にアミノアルデヒド樹脂膜を壁膜として形成させてマイクロカプセルを製造するに当つて、前記アニオン性水溶性高分子物質として、アクリルアミド-アラルキルスルホン酸および/またはその塩を必須モノマーとして含有する高分子物質を用いることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

本発明に用いられるアクリルアミド-アラルキルスルホン酸は、一般式 (I)



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_3$ は水素原子あるいは低級アルキル基を示し、 $\text{R}_2$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキレン基を示す。)

で示される化合物であつて、本発明に於いては酸型であるいはNa、K、Cs、Li等のアルカリ金属塩、またはアンモニウム塩、低級アミン塩の形で使用される。

アクリルアミド-アラルキルスルホン酸の具体例としては、2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェニルブタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(p-トリル)プロパンスルホン酸、3-アクリルアミド-3-フェニルプロパンスルホン

酸、2-アクリルアミド-2-フェニルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2(2',4'-ジメチルフェニル)エタンスルホン酸などの化合物が例示されるがこれらに限定されることはない。

5 本発明のマイクロカプセルの製造は前述のアクリルアミド-アラルキルスルホン酸を用いた重合体を用いるものであるが、これらのアクリルアミド-アラルキルスルホン酸のなかで、2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸が工業的に入手可能であり、作業性の面からも好ましい。

このようなアクリルアミド-アラルキルスルホン酸は単独で重合させてもあるいは他のビニル性モノマーと共重合させて用いても良い。アクリルアミド-アラルキルスルホン酸の重合法としては公知のイオン重合法あるいはラジカル重合法などが用いられる。

アクリルアミド-アラルキルスルホン酸の共重合に用いられるビニル性モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、ビニルトルエン、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロールアクリルアミドなどが用いられる。マイクロカプセルの製造条件、芯物質などによつて、用いるアクリルアミド-アラルキルスルホン酸の重合体組成を適宜変更して用いる。これらのなかで(1)原料モノマーの入手の容易さ、(2)共重合体、(3)通常カプセルの芯物質となる非極性及び極性の油状物質を乳化、分散させる効果が優れているなどの観点から2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸-アクリル酸-アクリロニトリル三元共重合体が最も好ましく用いられる。

35 本発明に用いるアクリルアミド-アラルキルスルホン酸重合体はマイクロカプセルの製造に際しては水溶液として用いられる。これらは20重量%水溶液 (pH4.0、2℃) における3~100000cpsのものであつて、より好ましくは10~10000cpsのものが用いられる。20wt%水溶液の粘度が3cps以下の比較的分子量の小さい共重合体の製造は難しく、また100000cps以上のものはこれをマイクロカプセルの製造に用いた場合には、得られたマイ

クロカプセルスラリーの粘度が高いため、高固型分マイクロカプセルの製造には不適當である。本発明に用いられるアニオン性高分子電解質（共重合体）の水溶液はpH 2～14のいかなるpH範囲においても白濁、析出、および著しい増粘傾向は認められない。したがって、マレイン酸共重合体（エチレン無水マレイン酸共重合体の加水分解物）の水溶液などのような大きな粘度-pH依存性も存在せず、pHを上昇させた場合に、共重合体水溶液およびそれを用いて得たマイクロカプセルスラリーの著しい粘度変化（上昇）がないため極めて取扱いが容易である。

また本発明のマイクロカプセルの1つの具体的な用途である感圧複写紙への応用に際しては、一般に中性から弱アルカリ性の塗料として支持体への塗工が行なわれるためpH上昇による粘度変化がないことは塗工作業上からも極めて好都合である。

本発明の水溶性高分子の使用量は、マイクロカプセル製造系の0.2～15wt%であり、用いる水溶性高分子の種類、用いるカプセル膜形成出発物質またはカプセル化される芯物質の種類、あるいはカプセル製造条件等で異なるが一般的にマイクロカプセル製造系の1～5wt%程度使用するのが一般的である。本発明の水溶性高分子に加えて、他のアニオン性水溶性高分子、例えばエチレン無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、スチレン無水マレイン酸共重合体、酢ビ無水マレイン酸共重合体、スチレンスルホン酸重合体あるいは共重合体、アニオン変性ポバール、アラビアゴム、セルロース誘導体などを適宜併用して用いることも可能である。

アミノアルデヒド樹脂膜を形成しうる物質としては、例えば尿素とホルムアルデヒド、尿素ホルムアルデヒド初期縮合物およびその変性物（メチロール尿素、メチル化メチロール尿素あるいはそれらの低分子量重縮合物など）、メラミンとホルムアルデヒド、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物（メチロール化メラミン、メチル化メチロールメラミン、あるいはそれらの低分子量重縮合物）、尿素-メラミン-ホルムアルデヒド初期縮合物などが用いられるが、これらの例に限定され

ることではない。

上記のアミノアルデヒド樹脂膜形成物質とマイクロカプセル化される芯物質との比率は一般的には重量比で1：2～1：20の範囲であるが、芯物質となる物質の種類あるいは用途によつて異なる。

本発明において用いられるマイクロカプセル芯物質は、水と混和しない液体あるいは固体であり、実質的に水に対して不活性な物質である。好ましい芯材料としては、疎水性の液体があげられ、具体的な例としては、部分水素化ターフェニル、塩素化パラフィン、ジアリルアルカン、アルキルナフタレン、ジベンシルベンゼン誘導体、アルキルベンゼン、パラフィン、シクロパラフィン、および各種のエステル類、例えばフタル酸、アジピン酸、クエン酸、ミリスチン酸、トリメリット酸、セバシン酸、ステアリン酸、安息香酸、リン酸等のエステル、含窒素化合物、例えばニトロベンゼン、ジメチルアニリン、ジメチル-p-ートルイジンなどが挙げられる。さらには液晶物質（コレステリック液晶、キラルネマティック液晶）などが例示される。また水に不溶性の固体物質を溶解した疎水性液体を芯物質として用いることもできる。

本発明のマイクロカプセルの好適な用途として挙げられる感圧複写紙用には、フタリド誘導体、フルオラン誘導体、アザフタリド誘導体、アシルロイコフェノチアジン誘導体、ロイコトリアールメタン誘導体、ロイコインドリールメタン誘導体スピロピラン誘導体、フタルイミジン誘導体などの色素前駆体物質をアルキルナフタレン、ジアリルアルカン、部分水素化ターフェニル等の疎水性高沸点溶剤に溶解したものが用いられる。

本発明の具体的なマイクロカプセル化の工程概要は次に示す通りである。

- (1) アニオン性高分子電解質水溶液を調製する工程、
- (2) アニオン性電解質水溶液中に芯物質を乳化あるいは分散する工程、
- (3) アミノアルデヒド壁膜生計物質の添加工程、
- (4) アミノアルデヒド樹脂膜の形成によるマイクロカプセル形成工程、および
- (5) （必要に応じて）残存ホルマリンの処理工程

もちろん、これらの工程のなかで、必要に応じ任意の時点で系のpHおよび温度を変化させる階段をも含有するものである。

本発明で用いられるアニオン性電解質は広いpH範囲、温度範囲にわたって芯物質に対して極めて安定な乳化分散性を示し、かつアミノアルデヒド膜形成物質を添加しても、増粘傾向、芯物質粒子の合一化あるいは凝集による粒子の生長傾向はほとんど認められない極めて良好な作業性を有する。

芯物質の乳化分散はホモミキサー、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、ワーレングブレンダー、フロージェットミキサー、インラインミルなどの乳化機が目的により適宜選択されて使用される。乳化分散液の好ましい粒子径はマイクロカプセルの用途により異なるが、具体的な例として感圧複写紙用に用いられる場合は平均粒子径2~8 $\mu$ 程度であり、粗大なマイクロカプセル粒子が多数存在することは弱い圧力によりマイクロカプセルの破壊による地汚れの原因となるので好ましくない。

更に本発明のマイクロカプセルの製造方法の他の態様として次のような工程による製造方法〔B〕をも含む。

- (1) アニオン性高分子電解質の水溶液を調製する工程
- (2) アミノアルデヒド膜形成物質を添加混合する工程
- (3) 芯物質を添加し、乳化分散する工程
- (4) アミノアルデヒド樹脂膜の形成によるマイクロカプセル形成工程
- (5) (必要に応じて) 残存ホルマリンの処理工程

このような製造方法においては、前述の製造方法に比して、用いる芯物質によつては、乳化所要時間の短縮、および乳化的滴の粒度分布幅が小さくなる効果が得られることがある。

いずれの方法によつても、水溶性メラミンホルムアルデヒド壁膜形成物質の重縮合によりマイクロカプセル膜形成反応は芯物質の乳化分散液形成後、温度40~90℃好ましくは50~80℃、かつpH 3.0~6.5好ましくはpH 4.0~5.5の範囲で1~10時間の反応により行なわれる。一般的には、上記条件で1~2時間程度保存することにより、メラミンホルムアルデヒド樹脂によるち密なマイクロカ

プセル壁膜が形成されるが、後刻有機溶剤類に再分散して使用されるスポットインキ用などに用いられる場合にはやや苛酷な条件下、例えば70℃以上で長時間反応させることにより、より架橋度の高い耐溶剤安定性にすぐれたマイクロカプセルを得ることができる。また酸のアンモニウム塩（例えば塩化アンモニウム）などの反応促進剤をマイクロカプセル形成時に使用することも何らさしつかえない。

- 10 マイクロカプセル壁膜形成後、残存している遊離のホルムアルデヒドを除去また減少させることが衛生上必要とされる場合には尿素、エチレン尿素、亜硫酸塩、糖類、アンモニア、アミン、ホルムアミド、ヒドロキシアミン塩（塩酸塩、硫酸塩、リン酸塩）、メラミン、活性メチレン基を有する化合物、ヒドロキシアシルアミン、アクリルアミド、アクリルアミド系重合体、共重合体等の添加と適切な反応条件下で、ホルムアルデヒドを無害な形に変化させることにより、残存ホルマリンを除去することができる。

〔発明の効果〕

本発明におけるマイクロカプセル液は前述したように広いpH範囲に於いて凝集傾向なく、かつ低く安定した粘度値を示すので、広範なホルムアルデヒド処理条件に容易に対応できるとともに、一般的にバインダーその他の材料と混合されて紙などの支持体に塗布される弱アルカリ性の条件下でも粘度が変化しないので、コーティング作業性も極めて良好である。

- 30 本発明のマイクロカプセルの製造方法により、従来、望まれていながら行ない得なかつた、固型分60wt%を上回る超高固型濃度のマイクロカプセルが工業的規模でかつ非常に低い粘土のスラリーとして得ることができるようになる。これにより、カプセル製造設備の容積効率が大きく向上し、カプセルの製造コスト、および輸送コストが大幅に改善される。カプセルスラリーの高濃度低粘度化が可能となつたことにより、従来より、カプセルスラリーを高固型分で塗布させることが可能となり、その結果、塗膜乾燥時の水分除去に必要なエネルギーが大幅に低下するため高速度塗布が可能となる。更に、従来広範に使用されていたエアナイフコーター、バーコーターによる塗工方式のみならず、より高濃度塗料の高速塗布用に

適したブレードコーター、グラビアコーターなどによるコーティングを可能とすると共に、水性フレキシインキの高濃度化をも可能とし、従来得ることの出来なかつた印刷方式による、全面あるいは部分印刷方式のCB紙の実用化を可能とする。

さらに、本発明の方で得られたマイクロカプセルは耐熱安定性にも著しくすぐれているため、従来にない高濃度とあいまって、粉体カプセルとして取扱うための乾燥工程たとえばスプレードライ方式などに必要な熱エネルギーの大幅低減、作業の効率化を可能とする。また、本発明の方法で得られたマイクロカプセルは、アルコール、ケトン類などの親水性極性溶剤類と混和しても、芯物質が抽出されることがない耐溶剤抽出性を有するマイクロカプセルとすることが容易であり、かつ従来提案されたIn-Situ重合法により得られたマイクロカプセルと異なり極性溶剤類の添加により系が凝集、増粘する傾向がないため、マイクロカプセル水スラリーをベースとする、各種の水性インキ類、例えばマイクロカプセルの部分印刷に適した、水性フレキシインキ、水性グラビアインキ、水性スクリーンインキなどの用途に対して従来にない卓抜した、かつ従来開示された技術からは予想のできない卓効を有するものである。

#### 〔実施例〕

以下実施例により本発明を詳述する。

#### 実施例 1

2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸（以下APPSと略称する）0.2モル、アクリル酸0.5モル、アクリロニトリル0.3モルのモノマー組成を有し、REDOX・ラジカル重合触媒\*

固型分濃度	63%	60%	50%	40%	30%
粘度 cps	450cps	150cps	28cps	10cps	3cps

#### 実施例 3

実施例1で作成したアニオン性水溶性高分子20%水溶液(A)36部を水84部で希釈してpHを4.1に調節した。これに80%の不揮発分を含有するメチル化メチロールメラミン水溶液36部を加え、攪拌して均一水溶液を作成した。該水溶液中に、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン4.0重量%およびクリスタルバイオレットラクトン0.5重量%を溶解したフェニルキシルエタ

\*(過硫酸アンモニウムおよび亜硫酸水素ナトリウム)を用いて水溶液重合させて淡黄色のAPPS系共重合体の20%水溶液(A)を得た（水系GPCによる平均分子量30万、粘度430cps）。

- 5 この水溶液(A)を用いてつぎのようにしてマイクロカプセル化を行なった。水溶液(A)30部を水で希釈して92.4部とした水溶液（pH4.0）のなかに芯物質としてクエリスタルバイオレットラクトン3.0重量%およびベンゾイルロイコメチレンブル
- 10 -0.8重量%を溶解したアルキルナフタレン（呉羽化学「KMC-113」）130部を加え、ホモキサー（特殊機化製）により1100rpmの回転数で混合乳化させ、10分後に平均粒子径3.5 $\mu$ のO/W型の安定なエマルジョンを得た。攪拌下にメチル化メ
- 15 チロールメラミン樹脂水溶液（不揮発分80wt%、三井東圧化学「ユーラミンT-34」）24.4部を加えたのち、系を60°Cに昇温して2時間縮合させ、ついで冷却してマイクロカプセル化を終えた。

- 得られたマイクロカプセルスラリーは、63wt
- 20 %の非常に高い固型分を含有し、25°Cに於ける粘度は550cpsであつた。スラリー中の残存ホルムアルデヒドを除去するために28%アンモニア水を加えてpH8.5としたところホルマリン臭は消失し、凝集傾向のない450cpsの粘度の良好なマイクロカ
- 25 プセルスラリーが得られた。本願のマイクロカプセルスラリーは感圧複写紙用に有用である。

#### 実施例 2

実施例1で得られたマイクロカプセルスラリーを水で希釈して、固型分と粘度の関係を調べた。粘度はいずれも25°Cに於いてB型粘度計を用いて調べた。

ン（日本石油化学「ハイゾールSAS-296」）144部を加え、ホモキサーにより1100rpmで乳化したところ3分間で平均粒子径3.5 $\mu$ の安定なO/W型エマルジョンが得られた。このエマルジョンは低粘度であり非常に乳化安定性にすぐれたものであつた。なお、以上の段階は系の温度25°Cで実施した。つづいてホモキサーをとり除き、ゆつくりした攪拌下に、系をゆつくり70°C迄昇温させ、70°Cで1時間カプセル壁の形成を行なった。つづ

いて50%酢酸を加えてpHを4.5に調節したのち更に1時間反応を行なった。その後冷却してマイクロカプセル化を終えた。本例のマイクロカプセルスラリーは60wt%の高固型分を含有し、110cpsの低粘度であつた。このようにして得られたマイクロカプセルスラリー100部を取り、そのなかに使用されたメチル化メチロールメラミンの1/10量の尿素を加え、酢酸でpHを3.0としたのち昇温し、70℃で1時間反応させて残存ホルムアルデヒドの除去を行ない、最後に20%水溶液でpHを9.5迄上昇させてホルマリン臭のないマイクロカプセルスラリーを得た。ホルマリン除去工程に於いても増粘凝集傾向はまったく認められなかつた。またカプセルスラリーの着色はほとんど認められず、このマイクロカプセルスラリーを用いて得られた感圧複写紙も地汚れのない良好な色相を呈し、CF紙との組合せで黒色の発色像を提供した。

#### 実施例 4

2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸のNa塩（以下APPS-Naと略称する）0.35モル%、メタアクリル酸0.2モル%、ビニルピロリドン0.45mol%のモノマー構成を有するアニオン性水溶性高分子の20%水溶液(B)を実施例1の共重合体の製造方法に準じて得た。水溶液(B)のGPCによる平均分子量は14万、粘度は1200cpsであつた。水溶液(B)50部、尿素10部、レゾルシン1部、水250部をよく混合し、20%NaOH水溶液を用いてpHを3.3にする。ついで、芯物質としてクリスタルバイオレットラクトン3wt%およびベンゾイルロイコメチレンブルー0.8wt%を溶解したフェニルキシリルエタン（日本石油化学「ハイゾールSAS-296」200部を加え、ホモミキサー（9000rpm）を用いて乳化し、3分後平均粒子径4.0μのO/W型の安定なエマルジョンを得た。該系に25部のホルマリン（37%ホルムアルデヒド水溶液）を加える。攪拌しながら系を60℃に加熱し、次いで攪拌を続けながら、この温度に4時間保持して、芯物質の囲りに尿素・ホルムアルデヒド樹脂による緻密な壁膜を有するマイクロカプセル化を終えた。冷却して攪拌下に28%アンモニア水を徐々に加え、pHを8.5にすることにより、系のホルムアルデヒド臭は消失した。本例のマイクロカプセルスラリーは、43wt%固型分、60cpsの低い粘度を有している。このマイクロカプセルス

ラリーは、縮合時のpH（3.3）と、ホルムアルデヒド除去後のpH（8.5）の間で粘度変化がほとんど認められなかつた。このマイクロカプセルスラリーは感圧複写紙用に有用であつた。

#### 5 比較例 1

エチレン無水マレイン酸共重合体50部を水450部に加熱溶解して10%水溶液(D)を得た。水溶液(D)100部および水200部を混合し、10%NaOH水溶液でpHを4.0迄上昇させた。このなかに、実施例1と同じ芯物質200部をホモミキサーで乳化し、安定なO/W型エマルジョンを得た。ここに攪拌下に固型分50%メチル化メチロールメラミン（三井東圧「ユーラミンT-530」）60部を加えて2時間55℃に保温攪拌してマイクロカプセル化を終える。

このマイクロカプセルスラリーは42.9wt%の固型分濃度を有するが、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物の縮合による壁膜形成と共に系の粘度が著しく上昇し、膜形成終了後、冷却して得たマイクロカプセルスラリーは凝集傾向はないが7400cpsの高い粘度を示しほとんど流動性を失つた。

#### 比較例 2

出来上りマイクロカプセル液の固型分を35wt%になるように水分を調節した以外は比較例1と同様にしてマイクロカプセル化を終えた。

得られたマイクロカプセルスラリーは、冷却後pH4.8で250cpsの粘度を示した。残存ホルマリンを除去するために28%アンモニア水を加えてpHを8.5に調節したところホルムアルデヒド臭は完全に消失したが、マイクロカプセルスラリーは増粘して670cpsの粘度を示し、大きな粘度-pH依存性が認められコーティング作業時にはpH管理に充分注意が必要なものであつた。

#### 35 比較例 3

スチレン-無水マレイン酸共重合体（モンサント「スクリプセッター-520」）2.5部と酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体（日本乳化剤「Disrol H-20未中和物」）2.5部、希NaOH水溶液を用いてpHを5.0に調節しながら加温溶解して水溶液100部とした。完全に溶解する迄に90℃加熱で4時間を要した。以下55℃の恒温水槽中でマイクロカプセル化を行なった。

上記スチレン-無水マレイン酸共重合体および

15

酢酸ビニル-無水マレイン酸の水溶液100部および水17.5部を混合したものに実施例1で用いたと同じ芯物質100部をホモミキサーで乳化分散させたのち、メチル化メチロールメラミン80%水溶液(ユーラミンT-33) 12.5部を加え2時間縮合させたのち冷却してカプセル膜形成を終えた。得られたマイクロカプセルスラリーは50wt%の固型分を含有し、620cpsの粘度を有していた。残存ホルマリンを除去するため、再び60℃に加温し40wt%の尿素水溶液を3部加え、酢酸でpHを4.0に調節したところ、全体が増粘して攪拌が不可能となり、尿素添加などによる酸性サイドでの残存ホルムアルデヒド除去方法を用いることはできなかった。

## 比較例 4

(特開昭56-58536 実施例1準拠)

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸40部を水160部に攪拌溶解したのち、20% NaOH水溶液でpHを5.0に調節し、過硫酸アンモニウムの10%水溶液3.7部および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液0.8部を加えて断熱条件下で重合させ、25℃に於ける粘度430cpsのポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)のNa塩の20wt%水溶液(D)を得た。

[4-1] マイクロカプセル化(60℃の恒温水槽中で実施)

水溶液(D)25部、水85部を攪拌混合し、酢酸にてpHを4.0に調整した。該系に実施例1と同じ芯物質100部を加え、ホモミキサーで20分間乳化分散させた。得られたO/W型エマルジョンは乳化安定性が悪く、攪拌を停止するとただちに油滴の合一化がおきるため微小油滴に維持するためにはたえず強いせん断力を与えておく必要があり、かつ乳化液滴のサイズコントロールは非常に難しかった。強攪拌下に、メチル化メチロールメラミンの50%水溶液〔三井東圧化学製「ユーラミンP-6100」〕30部を加えたところ、系が急激に増粘し5分後に全体が凝集ゲル化してしまった。

[4-2]

[4-1]と同一組成であるが強攪拌下にメチル化メチロールメラミン(ユーラミンP-6100)を系のゲル化がおきないように2時間を要して慎重に滴下したのち、2時間更に反応を

16

行ないカプセル化を終えた。オイルに対する乳化安定性が悪いために出来あがつたマイクロカプセルには粗大粒子および凝集粒子が多数見られふるいを遠して汙過しなければ、感圧複写紙用途には不都合であつた。なお平均粒子径は7.4μであり、50wt%の固型分濃度を有し、350cpsの粘度を示していた。

## 比較例 5

(特開昭58-14949 実施例1に準拠)

10 スチレンスルホン酸ナトリウム塩〔東洋曹達「スピノマーSS」〕(純度85%) 8.4部を水161.3部に溶解したのち98%アクリル酸29.9部およびヒドロキシエチルメタアクリレート(HEMA) 6.5部を加え、攪拌して均一水溶液とし、40℃に保温した。過硫酸アンモニウムの10%水溶液12.9部および亜硫酸水素ナトリウム塩10%水溶液4.0部を加えてラジカル重合を開始したところ30分で内温が65℃迄昇温した。更に70℃に30分保温して重合を終え、固型分20wt%のアニオン性水溶液高分子水溶液(E)を得た。このものの粘度は25℃で4800cpsであつた。

[5-1] メラミンホルムアルデヒド樹脂によるマイクロカプセル化

(60℃の恒温水槽中で実施)

高分子水溶液(E)32.5部を水125.1部と攪拌混合し、10%NaOH水溶液でpHを2.4から4.0に上昇させた。実施例1で用いたと同じ芯材料130部を加えホモミキサーで20分間乳化、O/W型のエマルジョンを得た。乳化安定性はやや不足でそのまま静置すると油滴の合一化により液滴サイズが大きくなる傾向を有する。攪拌下にメチル化メチロールメラミン80%水溶液〔ユーラミンP-6300〕16.25部を加えて縮合を行なつたところ、10分後に系全体がゲル化し、マイクロカプセルは得られなかつた。

[5-1] 尿素ホルムアルデヒド樹脂によるマイクロカプセル化

(60℃の恒温水槽中で実施)

40 高分子水溶液(E)19.88部を138.23部と攪拌混合し、尿素6.63部、レジルシン0.93部を添加溶解し、10%NaOH水溶液でpHを2.75から3.40に上げた。このなかに実施例2で用いたと同じ芯物質117部を加え、ホモミキサーで20分間乳化したところ顕微鏡観察で約4μmの平均粒径を有



するO/W型のエマルジョンが得られたが、酸性が強いためエマルジョンは濃い赤紫色に着色していた。攪拌下に37%ホルマリン17.2部を加えて3時間反応を行ないマイクロカプセルを終え冷却した。得られたマイクロカプセルスラリーは45wt%の固型分を有し、250cpsの粘度を有していた。しかしながら、このスラリーは赤紫色の着色が著しく、NaOH等でアルカリ性にしても着色は消えず、このカプセルスラリーを塗布した感圧紙面も着色が大きく実用的ではなかつた。

#### 実施例 5

実施例1において得られた水溶液(A)69部を水175部で希釈し、10%NaOH水溶液でpHを4.3に調節した。この水溶液にメチル化メチロールメラミンの80%水溶液67.5部を攪拌下に加え、ついで芯物質としてクリスタルバイオレットラクトン1重量部、ビスフェノールA2重量部およびラウリン酸30重量部の比率で混合し、加熱溶解した組成物270部を添加し、ホモミキサーにより11000rpmで10分間混合して乳化した。ついで系を攪拌下に60℃に昇温し、2時間縮合させ、ついで室温まで冷却してマイクロカプセル化を終えた。

得られたマイクロカプセルは、特開昭53-128586号に提案された約42℃を境にして発消色するサーモクロミットインキ用のマイクロカプセルとして有用である。

#### 実施例 6

芯物質を、N, N-ジメチル-p-トルイジンに換えた以外は実施例5と同様に操作した。得られたマイクロカプセルをスプレードライイングして得た乾燥粉体は自動車用のボルト固定用の嫌気

性接着剤の硬化剤として有効である。

#### 実施例 7

芯物質を、実施例1におけると同じものに換えた以外は実施例5と同様に操作した。得られたマイクロカプセルスラリーは、水性フレキソ型マイクロカプセルスポットインキ用に有用である。

本例のマイクロカプセルスラリー70部、および予めスチレン無水マレイン酸共重合体〔荒川化学アラスター700〕300wt%を溶解したエタノール100部を混合して、アルコール-水系フレキソインキを得た。このインキは乳白色の低粘度スラリーであり、ザーンカップ#3で15秒の粘度を有していた。このインキを試験用フレキソ印刷機で上質紙上に部分印刷して感圧複写紙スポット上用紙を得た。該インキの部分印刷に際しては、速乾で乾燥速度には問題なく、かつインキ粘度および濃度の調節をエタノールで自由に行なうことができる。該スポット印刷面と市販の感圧複写紙CF紙とを組合せ、筆記したところ、CF面に鮮明な青い発色像が得られた。

#### 実施例 8

2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸に代えて、2-アクリルアミド-2(2', 4'-ジメチルフエニル)エタンスルホン酸を同モル量用いた以外は実施例1と同様にしてマイクロカプセル化を行った。

更に実施例1と同様にして28%アンモニア水を加えてホルマリン除去を行ない、720cpsの粘度を有する良好なマイクロカプセルスラリーが得られた。このマイクロカプセルスラリーは感圧複写紙用に有用である。